

JP1997110989A

1997-4-28

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平9-110989

(43)【公開日】

平成9年(1997)4月28日

Public Availability

(43)【公開日】

平成9年(1997)4月28日

Technical

(54)【発明の名称】

成形したスルホネート基およびメルカプト基を有するオルガノポリシロキサン、その製造方法ならびに該オルガノシロキサンよりなる又はそれを含有する縮合触媒およびビスフェノール-A合用触媒

(51)【国際特許分類第6版】

C08G 77/28 NUJ

【FI】

C08G 77/28 NUJ

【請求項の数】

10

【出願形態】

OL

【全頁数】

7

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平8-255005

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 9- 110989

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1997 (1997) April 28*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1997 (1997) April 28*

(54) [Title of Invention]

IT CONSISTS OF MANUFACTURING METHOD AND SAID ORGANOSILOXANE OF ORGANOPOLYSILOXANE, WHICH POSSESSES SULFONATE GROUP AND MERCAPTO GROUP WHICH FORMED OR CONDENSATION CATALYST AND BISPHENOL - A SYNTHESIS CATALYST WHICH CONTAIN THAT

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08G 77/28 NUJ

[FI]

C08G 77/28 NUJ

[Number of Claims]

10

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

7

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 8- 255005

JP1997110989A

1997-4-28

(22)【出願日】

平成8年(1996)9月26日

Foreign Priority

(31)【優先権主張番号】

19536363. 9

(32)【優先日】

1995年9月29日

(33)【優先権主張国】

ドイツ(DE)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

590002378

【氏名又は名称】

デグッサ アクチエンゲゼルシャフト

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン
ワイスfrauエンストラーセ 9

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

シュテファン ヴィーラント

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 オッフェンバッハ シュタルケン
ブルクリング 27

(72)【発明者】

【氏名】

エマヌエル アウアー

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 フランクフルト レンバーンシュ
トラッセ 50

(72)【発明者】

【氏名】

ハンス ランズィンク ロートゲリンク

【住所又は居所】

(22) [Application Date]

1996 (1996) September 26*

(31) [Priority Application Number]

19536363.9

(32) [Priority Date]

1995 September 29*

(33) [Priority Country]

Germany (DE)

(71) [Applicant]

[Identification Number]

590002378

[Name]

DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT

[Address]

Federal Republic of Germany Frankfurt am Main
Weissfrauenstrasse 9

(72) [Inventor]

[Name]

Stefan [vuiiranto]

[Address]

Federal Republic of Germany [offenbahha]
[shutarukenburukuringu] 27

(72) [Inventor]

[Name]

[emanueru] [auaa]

[Address]

Federal Republic of Germany Frankfurt [renbaanshutoraase]
50

(72) [Inventor]

[Name]

Hans [ranzuinku] [rootogerinku]

[Address]

ドイツ連邦共和国 グラットバッハ ハウプトシュ
トラッセ 15

(72)【発明者】

【氏名】

ハウケ ヤコプゼン

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 ブルーフケーベル アイヒエン
ヴェーク 26

(72)【発明者】

【氏名】

ローベルト グラトル

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 アルツェナウ ノイヴィーゼン
シュトラッセ 25

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

矢野 敏雄 (外2名)

Abstract

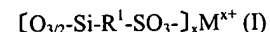
(57)【要約】

【課題】

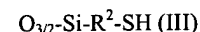
新規のスルホネート基及びメルカプト基を有する
オルガノポリシロキサンを提供する。

【解決手段】

該オルガノポリシロキサンは、式:



[式中、R¹、M 及び x は請求項 1 に記載したものを表す]の単位、および式:



[式中、R² は請求項 1 に記載したものを表す]の単位からなる。

【効果】

該オルガノポリシロキサンは、縮合触媒、特にアセトンとフェノールの重縮合触媒として使用することができ、耐用時間が長く、選択率が高い。

Federal Republic of Germany [gurattobahha] Hauptstrasse 15

(72) [Inventor]

[Name]

[hauke] [yakopuzen]

[Address]

Federal Republic of Germany [buruufukeeberu]
[aihienvueeku] 26

(72) [Inventor]

[Name]

low belt wobble Torr

[Address]

Federal Republic of Germany Alzenau [noivuiizenshutoraase]
25

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Yano Toshio (2 others)

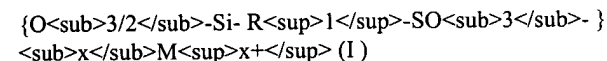
(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

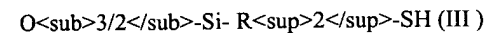
sulfonate group of novel and organopolysiloxane which
possesses mercapto group are offered.

[Means to Solve the Problems]

As for said organopolysiloxane , formula:



unit , and formula of [In Formula, R^{sup 1}, M and x
display those which are stated in Claim 1]:



It consists of unit of [In Formula, R^{sup 2} displays
those which are stated in Claim 1].

[Effect(s)]

As for said organopolysiloxane , it can use, as condensation
catalyst , especially acetone and the condensation catalyst of
phenol durability time is long, selectivity is high.

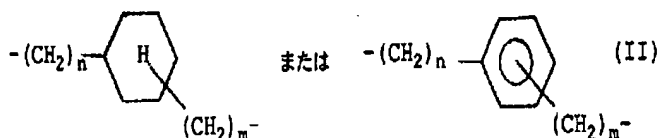
Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

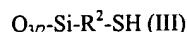
式: $[O_{3/2}-Si-R^1-SO_3^-]_x M^{x+}$ (I) [式中、 R^1 は炭素原子 1~12 個を有する線状または分枝状のアルキレン基、炭素原子 5~8 個を有するシクロアルキレン基または一般式:]

【化 1】

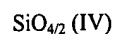


(式中、 n または m は、0~6 の数であり、かつケイ素または硫黄位置におけるメチレン基の数を表す)の単位を表し、

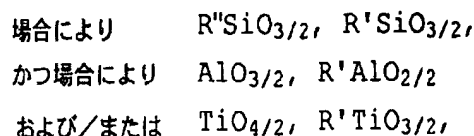
M は、 H^{+} もしくは NH_4^{+} であるか、または x が 1~4 に等しい原子価を有する金属イオンである]の単位、および式:



[式中、 $R^2=R^1$ である]の単位からなり、その際、ケイ素原子に結合している酸素の遊離原子価は、式(I)および/または(II)の他の基のケイ素原子により、および/または式:



【化 2】



(式中、 R' は、メチル基またはエチル基であり、 R'' は、フェニル、または線状または分枝状 C_2 ~ C_{12} -アルキル基を表す)の架橋性の架橋要素の金属原子酸素基により飽和され、かつ式(I)の基の式(III)の基に対する比は 10:1~1:10、

式(I)の基の式 $SiO_{4/2}$ の基に対する比は 1:3~1:20、および式 $SiO_{4/2}$ の基の式(V)の基に対する比は 1:0~1:0.5 である、成形されたスルホネ

[Claim(s)]

[Claim 1]

Formula: $\{O_{3/2}-Si-R^{sup>1}</sup>-SO_{3^-}\}_x M^{x+}$ (I) [In Formula, as for $R^{sup>1}</sup>$ carbon atom 1~12 alkylene group, carbon atom 5~8 of linear or branched which it possesses cycloalkylene group or General Formula : which it possesses]

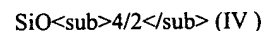
[Chemical Formula 1]

unit of (In Formula, as for n or m , at number 0 - 6, the quantity of methylene group at same time in silicon or sulfur location is displayed.) displaying,

M is $H^{sup>+</sup>}$ or $NH_4^{sup>+</sup>}$, or is metal ion which possesses atomic valency where x is equal to 1 - 4] unit , and formula:



As for separation atomic valency of oxygen which consists of unit of [In Formula, being a $R^{sup>2}</sup>= $R^{sup>1}</sup>$, it is], at that occasion, it has connected to silicon atom , with the silicon atom of other group of Formula (I) and/or (II) , and/or system:$



[Chemical Formula 2]



saturated to be done by metal atomic oxygen basis of crosslinking element of cross-linking of(In Formula, as for R' , with methyl group or ethyl group , as for R'' , the phenyl , or linear or branched C_2 ~ C_{12} alkyl group is displayed.), as for ratio at same time for basis of Formula (III) of basis of Formula (I) 10: 1 - 1: 10,

organopolysiloxane . which possesses sulfonate group and mercapto group which as for the ratio for basis of type $SiO_{4/2}$ of basis of Formula (I) 1: 3 - 1: as for

ート基およびメルカプト基を有するオルガノポリシロキサン。

【請求項 2】

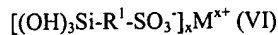
式(I)および式(III)中の R^1 および R^2 が同じものを表す、請求項 1 記載のオルガノポリシロキサン。

【請求項 3】

R^1 および R^2 がプロピレン基であり、 M^{*+} が H^+ を表す、請求項 1 および 2 記載のオルガノポリシロキサン。

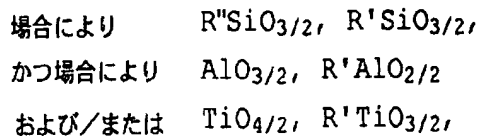
【請求項 4】

請求項 1 から 3 に記載の成形されたオルガノポリシロキサンを製造する方法において、式：

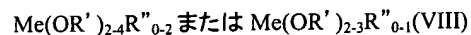


[式中、 R^1 、 M および x は式(I)と同じものを表す]のスルホン化有機ケイ素化合物および加水分解の際に架橋作用を有する単位 $SiO_{4/2}$ (IV) または

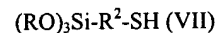
【化 3】



を形成する一般式：



[式中、 Me : Si 、 Ti 、 AlR' 、 R'' : 上記と同じものを表す]の化合物を水性アルコール媒体中、30~100 deg C で、式(VI)の化合物の式 $SiO_{4/2}$ 単位(IV)を形成する化合物に対するモル比は 1:3~1:20 にわたり、かつ $SiO_{4/2}$ 単位の式(V)の単位に対する比は 1:0~1:0.5 に調整するような量で混合し、混合物の成分を互いに縮合させ、この混合物に縮合反応の開始、その間またはその後、ただし硬化の前に式：



のメルカプト基を有する有機ケイ素化合物を、式(VI)の化合物に対するモル比 1:10~10:1 で、また場合によれば式(V)の基を形成する別の化合物を加え、さらに 20~120 deg C においてゲルが形成するまで攪拌し、これをポリシロキサン溶

ratio for basis of Formula (V) of basis of 20, and type $SiO_{4/2}$ 1: 0 - 1: 0.5 are, formed

[Claim 2]

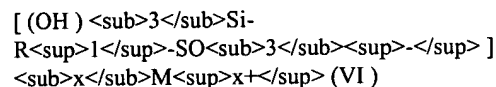
organopolysiloxane . where Formula (I) and $R^{>1<sup>$ in Formula (III) and the $R^{>2<sup>$ display same ones, state in Claim 1

[Claim 3]

$R^{>1<sup>$ and $R^{>2<sup>$ being propylene group , organopolysiloxane . where $M^{>x+<sup>$ displays $H^{>+<sup>$, states in Claims 1 and 2

[Claim 4]

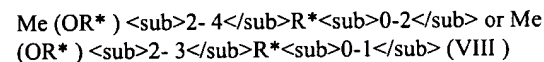
It stated in Claim 1 to 3 regarding to method which produces organopolysiloxane which formed, formula:



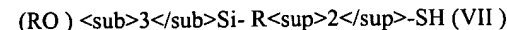
unit $SiO_{4/2}$ which possesses crosslinking action in sulfonation organosilicon compound of [In Formula, $R^{>1<sup>$, M and x Formula (I) with display sameones] and the case of hydrolysis (IV) or

[Chemical Formula 3]

General Formula : which is formed



compound of {Same ones as in and Me : Si , Ti , Al ' , R^* : description above Formula are displayed} in aqueous alcohol media , with 30 - 100 deg C, as for the mole ratio for compound which forms type $SiO_{4/2}$ unit (IV) of compound of the Formula (VI) as for ratio at same time for unit of Formula (V) of $SiO_{4/2}$ unit 1: 3 - 1: over 20, 1: 0 - 1: 0.5 To mix at quantity which is adjusted, condensing component of blend mutually, in this blend start and at that time of condensation reaction or after that, however before hardening formula:



organosilicon compound which possesses mercapto group is agitated, with mole ratio 1:10~10:1 for compound of Formula (VI), in addition when if it depends, until the gel forms including another compound which forms basis of Formula (V), furthermore in 20 - 120 deg C, This polysiloxane

液(ゲル)と混合しない溶剤と一緒に 40 deg C から還流温度までの間の温度で分散させ、形成される固体を引き続き濾別、洗浄、場合によれば水熱法で後処理し、乾燥することを特徴とする、成形したスルホネート基およびメルカプト基を有するオルガノポリシロキサン製造方法。

【請求項 5】

アルコールとしてメタノール、エタノール、プロパノールまたはブタノールを使用する、請求項 4 記載の方法

【請求項 6】

溶剤としてキシレン、トルエンまたはオクタノールを使用する、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

式(V)の基を形成する化合物中で、アルコキシ基が炭素原子数 1~4 を有する、請求項 4 記載の方法。

【請求項 8】

分散したポリシロキサン混合物を温度 50~150 deg C、常圧または存在する成分の分圧の和に相当する圧力下で、50 時間以下の時間にわたって後反応させる、請求項 4 記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 記載の成形されたオルガノポリシロキサンからなる縮合触媒。

【請求項 10】

請求項 1 記載の成形されたオルガノポリシロキサンからなるビスフェノール-A 合成用触媒。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、成形されたスルホネート基およびメルカプト基を有するオルガノポリシロキサン、それらの製造方法および該オルガノポリシロキサンを触媒として使用することに関する。

【0002】

【従来の技術】

スルホン化有機ケイ素化合物は、不溶性の形で例えばドイツ特許(DE-PS)第 3226093 号明細書

solution (gel) with in solvent and simultaneous it does not mix from 40 deg C dispersing with temperature between to reflux temperature, the solid which is formed it continues and filtration, washing and when if it depends, manufacturing method of organopolysiloxane which possesses sulfonate group and the mercapto group where post-treatment it does with heated water method, designate that it dries as feature, formed

[Claim 5]

method which uses methanol, ethanol, propanol or butanol as alcohol, states in Claim 4

[Claim 6]

method, which uses xylene, toluene or octanol as solvent, states in Claim 5

[Claim 7]

method, where in compound which forms basis of Formula (V), alkoxy group has number of carbon atoms 1~4, states in Claim 4

[Claim 8]

polysiloxane blend which it disperses method, which temperature 50~150 deg C, ambient pressure or under the pressure which is suitable to sum total of voltage division of component which exists, after reacts over time of 50 hours or less, states in the Claim 4

[Claim 9]

It stated in Claim 1 condensation catalyst, which consists of organopolysiloxane which formed

[Claim 10]

It stated in Claim 1 organopolysiloxane which formed bisphenol-A synthesis catalyst, which becomes

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention regards those manufacturing method of organopolysiloxane, which possesses sulfonate group and mercapto group which formed and using said organopolysiloxane as catalyst.

[0002]

[Prior Art]

sulfonation organosilicon compound in insoluble shape is stated in for example German Patent (DE-PS) third

に記載されており、殊にはイオン交換体および固体酸触媒として使用される。

製造のための方法は、ジスルファン基、トリスルファン基またはテトラスルファン基を有するオルガノポリシロキサン、 H_2O_2 または過酸による酸化に基づいている。

これには化学量論的に定義されない組成を有するスルホネート基を有するポリシロキサンが含まれている。

従来の技術の改善は、ドイツ特許 (DE) 第 4223589 号明細書により達成されており、これは正確に定義された $-\text{SO}_3\text{H}$ 基を有する球状のポリシロキサンを記載している。

【0003】

従来の技術から、縮合触媒としての活性および選択性を上昇させるために、硫黄含有、殊にはメルカプト基を有する化合物を用いて変性したスルホン酸性有機イオン交換体は公知である [ドイツ特許 (DE) 第 4312038 号、フランス特許 (FR) 第 2685221 号、欧州特許 (EP) 第 0630878 号、米国特許 (US) 第 5315042 号の各明細書]。

【0004】

しかしここで、硫黄含有化合物は、表面から再び剥離し、その触媒の性質がこれにより再び悪化する危険がある [欧州特許 (EP) 第 0583712 号明細書参照]。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、スルホネート基およびメルカプト基が、共有結合により触媒の表面に結合している固体触媒を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、式: $[\text{O}_{3/2}-\text{Si}-\text{R}^1-\text{SO}_3^-]_x\text{M}^{+}$ (I)

[式中、 R^1 は炭素原子 1~12 個を有する線状または分枝状のアルキレン基、炭素原子 5~8 個を有するシクロアルキレン基または一般式:]

【0007】

【化 4】

226093 specification, in particular is used as ion exchanger and solid acid catalyst.

method for producing has been based on oxidation with H_2O_2 or peracid of organopolysiloxane which possesses disulfane basis, trisulfane basis or tetra sulfane basis.

polysiloxane which possesses sulfonate group which possesses composition which is not defined in stoichiometric is included in this.

Improvement of Prior Art is achieved German Patent (DE) by 4th 223589 specification, this has stated polysiloxane of spherical shape which it possesses $-\text{SO}_3\text{H}$ group where it is defined accurately.

【0003】

activity and selectivity from Prior Art, as condensation catalyst in order to rise, as for the sulfur-containing, in particular sulfonic acid characteristic organic ion exchanger which modified is done is the public knowledge making use of compound which possesses mercapto group, {German Patent (DE) each specification of 4th 31 2038 numbers, French Patent (FR) second 685221 number, European Patent No. 0630878 number and U.S. Patent 5315042 number}.

【0004】

But here, sulfur containing compound again peels off from surface, there is a hazard where property of catalyst deteriorates because of this again {European Patent No. 0583712 specification reference}.

【0005】

[Problems to be Solved by the Invention]

As for problem of this invention, sulfonate group and mercapto group, are to offer solid catalyst which has been connected to surface of catalyst with the covalent bond.

【0006】

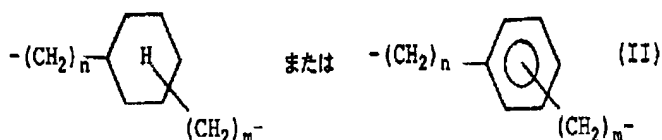
[Means to Solve the Problems]

As for problem of this invention, formula:
 $\{\text{O}_{3/2}-\text{Si}-\text{R}^1-\text{SO}_3^-\}_x\text{M}^+$ (I)

[In Formula, as for R^1 carbon atom 1~12 alkylene group, carbon atom 5~8 of linear or branched which it possesses cycloalkylene group or General Formula: which it possesses]

【0007】

[Chemical Formula 4]



【0008】

(式中、 n または m は、0~6 の数であり、かつケイ素または硫黄位置におけるメチレン基の数を表す)の単位を表し、 M は、 H^+ もしくは NH_4^+ であるか、または x が 1~4 に等しい原子価を有する金属イオンである]の単位、および式:

 $\text{O}_{3/2}\text{-Si-R}^2\text{-SH (III)}$

[式中、 $\text{R}^2=\text{R}^1$ である]の単位からなり、その際、ケイ素原子に結合している酸素の遊離原子価は、式(I)および/または(II)の他の基のケイ素原子により、および/または式:

 $\text{SiO}_{4/2} \text{ (IV)}$

【0009】

【化 5】

場合により $\text{R}''\text{SiO}_{3/2}$, $\text{R}'\text{SiO}_{3/2}$,
 かつ場合により $\text{AlO}_{3/2}$, $\text{R}'\text{AlO}_{2/2}$
 および/または $\text{TiO}_{4/2}$, $\text{R}'\text{TiO}_{3/2}$,

【0010】

(式中、 R' は、メチル基またはエチル基であり、 R'' は、フェニル、または線状または分枝状 $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ -アルキル基を表す)の架橋性の架橋要素の金属原子酸素基により飽和され、かつ式(I)の基の式(III)の基に対する比は 10:1~1:10、式(I)の基の式 $\text{SiO}_{4/2}$ の基に対する比は 1:3~1:20、および式 $\text{SiO}_{4/2}$ の基の式(V)の基に対する比は 1:0~1:0.5 である、成形されたスルホネート基およびメルカプト基を有するオルガノポリシロキサンである。

【0011】

好ましい態様では、式(I)および(II)中の R^1 および R^2 が同じものを表し、殊にはプロピレンである。

【0008】

You display unit of (In Formula, as for n or m , at number 0 - 6, the quantity of methylene group at same time in silicon or sulfur location is displayed.), M is H^{+} or NH_4^{+} , or is metal ion which possesses atomic valency where x is equal to 1 - 4] unit , and formula:

 $\text{O}_{3/2}\text{-Si-R}^{2\text{sup}}\text{-SH (III)}$

As for separation atomic valency of oxygen which consists of unit of [In Formula, being a $\text{R}^{2\text{sup}}=\text{R}^{1\text{sup}}$, it is], at that occasion, it has connected to silicon atom , with the silicon atom of other group of Formula (I) and/or (II) , and/or system:

 $\text{SiO}_{4/2} \text{ (IV)}$

【0009】

【Chemical Formula 5】

(V)

【0010】

saturated to be done by metal atomic oxygen basis of crosslinking element of cross-linking of(In Formula, as for R^* , with methyl group or ethyl group , as for R^* , the phenyl , or linear or branched $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ alkyl group is displayed.), as for ratio at same time for basis of Formula (III) of basis of Formula (I) 10: 1 - 1: 10, as for ratio for the basis of type $\text{SiO}_{4/2}$ of basis of Formula (I) 1: 3 - 1: as for theratio for basis of Formula (V) of basis of 20, and type $\text{SiO}_{4/2}$ 1: 0 - 1: 0.5 It is a organopolysiloxane which possesses sulfonate group and mercapto group which soare, formed.

【0011】

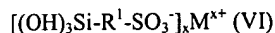
With desirable embodiment , $\text{R}^{1\text{sup}}$ and $\text{R}^{2\text{sup}}$ in Formula (I) and (II) display same ones, in particular is propylene .

[0012]

M⁺は H⁺が有利であり、殊には触媒として応用する場合に有利であり、かつその場合に(I)のイオン交換能力の少なくとも 1%である。

[0013]

また、本発明の対象は、式:



[式中、R¹、M および x は式(I)と同じものを表す]のスルホン化有機ケイ素化合物および加水分解の際に架橋作用を有する単位(IV)SiO_{4/2}ならびに

[0014]

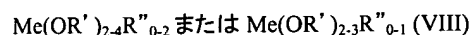
[化 6]

場合により $R''SiO_{3/2}$, $R'SiO_{3/2}$,
 かつ場合により $AlO_{3/2}$, $R'AlO_{2/2}$
 および/または $TiO_{4/2}$, $R'TiO_{3/2}$,

(V)

[0015]

単位を形成する一般式:



[式中、Me: Si、Ti、Al、R'、R'': 上記と同じものを表す]の化合物を水性アルコール媒体中、30~100 deg C で、式(VI)の化合物の式 SiO_{4/2} 単位(IV)を形成する化合物に対するモル比 1:3~1:20 にわたり、かつ、SiO_{4/2} 単位の式(V)の単位に対するモル比 1:0~1:0.5 に調整するような量に混合し、かつ混合物の成分を一緒に縮合させることを特徴とする、本発明により形成するオルガノポリシロキサン製造のための方法である。

[0016]

有利には、加水分解するべきケイ素化合物のモノマー出発原料のアルコキシ基に相当するアルコールを使用する。

[0017]

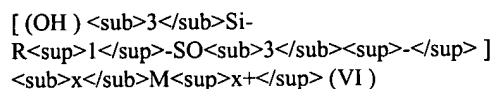
殊に好適には、メタノール、エタノール、n-およびi-プロパノール、n-およびi-ブタノールである。

[0012]

As for M^{x+} H⁺ being profitable, as for in particular when it applies as catalyst being profitable, at same time in that case it is at least 1% of ion exchange ability of (I).

[0013]

In addition, as for object of this invention, formula:



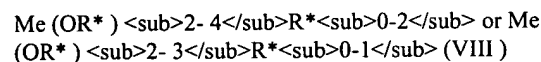
unit (IV) SiO_{4/2} which possesses crosslinking action in sulfonation organosilicon compound of [In Formula, R¹⁺, M and x Formula (I) with display same ones] and case of hydrolysis and

[0014]

[Chemical Formula 6]

[0015]

General Formula : which forms unit



compound of [Same ones as in and Me: Si, Ti, Al, R' and R'': description above Formula are displayed] in aqueous alcohol media, with 30 - 100 deg C, over mole ratio 1:3 ~1:20 for compound which forms type SiO_{4/2} unit (IV) of compound of Formula (VI), at same time, it mixes to quantity which is adjusted the mole ratio 1:0~1:0.5 for unit of Formula (V) of SiO_{4/2} unit, it designates that at same time component of blend is condensed together as feature, It is a method for producing organopolysiloxane which is formed with this invention.

[0016]

alcohol which is suitable to alkoxy group of monomer starting material of silicon compound which hydrolysis it should do, to advantage is used.

[0017]

in particular ideally, it is a methanol, ethanol, n- and a i-propanol, n- and a i-butanol.

テトラエトキシシランを必要ならば「ケイ酸テトラエチル 40」として公知の予備重合した形として使用すると有利である。

水の量は、有利には加水分解するために化学量論的に必要とする量以上である。

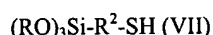
【0018】

有利には、加水分解すべき $\text{SiO}_{4/2}$ 単位を形成する化合物をアルコール溶液として装入し、これを次いで式(VI)のオルガノシラノールの水溶液と混合する。

【0019】

この変換は、常圧または調整した温度における存在する成分の分圧の和に相当する圧力で行う。

この混合物に、縮合反応の最初、その間または後、ただし硬化の前に、式



のメルカプト基を有する有機ケイ素化合物を、式(VI)の化合物に対するモル比 1:10~10:1 で、また場合によれば式(V)の基を形成する別の化合物を加える。

【0020】

式(VII)の化合物のアルコキシ基 R は、使用するアルコール、殊にはメチルまたはエチルであると有利である。

【0021】

反応混合物は、室温~120 deg C、有利には 40~80 deg C の温度において導入し、その際、粘度の上昇および粘性のゲルの形成が起きる。

すべての反応成分を添加した直後から反応開始後、最大 10 時間まで、ただし有利にはゲル形成までの期間内にシロキサン溶液をシロキサン溶液と混合しない溶剤中に分散させる。

【0022】

均質な液体としたゲル状物質の分離した球状粒子への移行と同時に現れる形成フェーズは、ゲル化した反応混合物と規定の量のこの溶剤との混合と同時に始まる。

【0023】

好適な溶剤は、例えば炭素原子 6~18 個を有する線状または分枝状アルコールまたはフェノール、線状または分枝状、対称または非対称のジ

When you use as shape which if it is necessary, prepolymerization of the public knowledge does tetraethoxysilane "tetraethyl silicate 40 " as it is profitable.

Quantity of water is above quantity which is needed for stoichiometric in order hydrolysis to do to advantage.

【0018】

It loads compound which forms $\text{SiO}_{4/2}$ unit which hydrolysis it should do, to advantage mixes this with aqueous solution of organo silanol of Formula (VI) next as alcohol solution .

【0019】

this conversion ambient pressure or in temperature which was adjusted, it does with pressure which is suitable to sum total of voltage division of the component which exists.

In this blend , first, at that of condensation reaction time or after however before hardening, formula



organosilicon compound which possesses mercapto group , with mole ratio 1:10~10:1 for compound of Formula (VI) , in addition when if it depends, another compound which forms basis of Formula (V) is added.

【0020】

As for alkoxy group R of compound of Formula (VII) , as for alcohol , in particular which is used when it is a methyl or ethyl , it is profitable.

【0021】

In temperature of 40 - 80 deg C it introduces reaction mixture , into room temperature ~120 deg C, advantage, at that occasion, rise of viscosity and formation of the gel of viscosity occur.

Immediately after adding all reactant from, after starting the reaction , to the maximum 10 hours , however profitably it disperses in solvent which does not mix siloxane solution with siloxane solution inside time to gel-forming .

【0022】

Formation phase which appears simultaneously with movement to spherical particle which gelled substance which is made uniform liquid separates start simultaneously with mixture with reaction mixture and this solvent of the quantity of rule which gelation are done.

【0023】

preferred solvent , it possesses for example carbon atom 6~18 dialkyl ether , and di- or tri ether of linear or branched alcohol or phenol , linear or branched , symmetric or antisymmetric

アルキルエーテル、ならびにジ-またはトリエーテル(例えばエチレングリコールジメチルエーテル)、塩素化またはフッ素化炭化水素、一個またはそれ以上のアルキルで置換されている芳香族または芳香族混合物、例えばトルエンまたはキシレン、十分に水に不溶性の対称または非対称ケトンである。

【0024】

しかし、ゲル化した反応混合物は、炭素原子6~12個を有する線状または分枝状アルコール、トルエンまたは o-, m-, p-キシレンを単独または混合して加えると有利である。

【0025】

粒度の影響は、粘度が高い反応混合物が、形成相において分散剤として加えた十分に水に不溶性の溶剤が分散される強さによってもさらに増加する。

強く攪拌すると、規則的に微小粒子の形成に有利となる。

細孔形成の支援のために、水相に公知の界面活性剤、例えば長鎖カルボン酸またはその塩またはポリアルキレングリコールが通例の濃度で用いられる。

【0026】

シロキサンを含んだ水相の有機相中への分散を行い、また分散した相から球状固体が形成されるために有利な温度は、通常 50~150 deg C または殊には全混合物の還流温度である。

しかし、基本的にはゲル化工程と同じ温度も適用できる。

分散工程および後反応の全所要時間は、通常 0.5~48 時間である。

【0027】

ゲル化も形成も常圧またはそれぞれの適用する温度における反応混合物の成分の分圧の和に相当する加圧下で行うことができる。

【0028】

液体分散媒体からの球状に形成した湿った固体の分離は、通常の方法、例えばデカンテーション、濾別または遠心分離により行うことができる。

【0029】

which (for example ethyleneglycol dimethyl ether), chlorination or fluorinated hydrocarbon, one or in aromatic or aromatic blend, for example toluene or xylene, fully which is substituted with alkyl above that is insoluble symmetric or antisymmetric ketone in water.

【0024】

But, reaction mixture which gelation is done, it possesses, carbon atom 6~12 the alone or mixing linear or branched alcohol, toluene or o-, m-, p-xylene which when it adds, isprofitable.

【0025】

As for influence of granularity, reaction mixture where viscosity is high, inshape Nariai furthermore increases even with strength where the insoluble solvent is dispersed to water in fully which it adds as the dispersant.

When it agitates strongly, in regular it becomes profitable information of microparticle.

For supporting pore formation, it can use for aqueous phase publicly known surfactant, for example long chain carboxylic acid or its salt or the polyalkylene glycol with concentration of generally.

【0026】

As for beneficial temperature, usually as for 50 - 150 deg C or in particular it is a reflux temperature of total mixture because spherical shape solid is formed from phase which disperses to in organic phase of aqueous phase which includes siloxane, in addition disperses.

But, it can apply also same temperature as gelation step to basic.

All time required of dispersing step and rear reaction is usually 0.5 - 48 hours.

【0027】

Under pressurizing which is suitable to sum total of voltage division of component of reaction mixture in temperature which gelation and formation the ambient pressure or each one applies it is possible to do.

【0028】

It formed in spherical shape from liquid dispersion medium as for separation of solid which dampens, conventional method. It is possible to do with for example decantation, filtration or centrifugal separation.

【0029】

固体を洗浄の後にさらに一回水溶液(これは HCl を含んでもよい)中で温度 90~170 deg C において、攪拌しながら後硬化させ、場合によれば非水熱処理により後処理もよい。

[0030]

最終生成物は、1 種またはそれ以上の下記の工程により得られる。

[0031]

- 液相からの分離、
- 洗浄ならびに溶剤の抽出、
- 乾燥、
- 分級または摩砕。

[0032]

乾燥は、基本的に室温~250 deg C において、場合によれば保護気体中または真空中で行うことができる。

硬化および安定化のために、乾燥した形成固体を温度 150~300 deg C において熱処理できる。

[0033]

前処理に応じて、球状に形成された本発明によるポリシロキサンは、粒子直径 0.01~3.0、有利には 0.05~2.0mm、比表面積 $>0\sim1000\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $>0.1\sim6.0\text{ml/g}$ 、およびかさ密度 $50\sim1000\text{g/l}$ 、有利には $100\sim800\text{g/l}$ を有する。

調整可能な細孔直径は $>0.1\sim1000\text{nm}$ の範囲にある。

[0034]

得られた強酸性有機官能性ポリシロキサンは縮合触媒として使用できる。

共有結合により結合し、助触媒的に作用するメルカプト基は、この材料を殊にフェノールの縮合に、またこの際殊にビスフェノール-A 合成に好適である。

従来の技術に対して著しく改善された使用期間および選択性は予想外である。

殊に、フェノールとケトンとの縮合により、さもないれば従来の技術では必要であった使用した有機イオン交換樹脂の前処理、例えば膨潤およびアミノアルキルメルカプタンの被覆が不要となる。

メルカプト化合物のブローミングまたは洗い落としは、本発明による触媒系の場合に、ビスフェノール

post-treatment it does solid after washing if furthermore in onetime aqueous solution (This may include HCl) while agitating in temperature 90~170 deg C, postcure doing, when it depends, with nonaqueous thermal processing and is good.

[0030]

final product is acquired by below-mentioned step of one kind or more .

[0031]

- From -liquid phase separation,
- Washing and extracting solvent ,
- Drying,
- classification or grinding .

[0032]

It is possible if drying depends, in basic in room temperature ~250 deg C, when todo in protective gas or in vacuum .

For hardening and being stabilized, thermal processing it is possible theformation solid which is dried in temperature 150~300 deg C.

[0033]

According to preprocessing , polysiloxane 0.05 - 2.0 mm , specific surface area $>0\sim1000\text{m}^2/\text{g}$, pore volume $>0.1\sim6.0\text{ml/g}$, and has 100 - 800 g/l particle diameter 0.01~3.0, profitably umbrella density 50~1000g/l , profitably with this invention which was formed to spherical shape .

As for adjustable capillary diameter there is a range of $>0.1\sim1000\text{nm}$.

[0034]

You can use strong acidity organic functionality polysiloxane which it acquires as condensation catalyst .

mercapto group which it connects with covalent bond , operates cocatalyst , this material in condensation of in particular phenol , in addition this occasion is ideal in in particular bisphenol -A synthesis.

use period and selectivity which are improved considerably vis-a-vis the Prior Art are unexpected.

Depending upon condensation of in particular , phenol and ketone , otherwisewith Prior Art it was necessary and preprocessing , for example swelling of organic ion exchange resin which is used and sheath of amino alkyl mercaptan become unnecessary.

blooming of mercapto compound or you wash and falling does not occur, with this invention in case of catalyst system ,

ール-A 合成の条件下においては起きない。

ポリシロキサン粒子の機械的安定性およびその触媒活性は、ケトンとフェノールの間の縮合反応に使用して、高い空時収率、高い流通速度および無機網状構造による高い反応温度を可能とする。

アセトンとフェノールとの縮合の際の触媒の有利な使用温度は、50-180 deg C の間である。

この触媒のその他の長所は、その高い多孔度およびフェノールともケトンともに良好なそのしめり性である。

【0035】

【実施例】

in under condition of bisphenol -A synthesis.

mechanical stability and its catalytic activity of polysiloxane particle, using for condensation reaction between the ketone and phenol, make high blank yield, high flow rate and high reaction temperature possible with inorganic network structure.

Case of condensation of acetone and phenol beneficial use temperature of the catalyst is between 50 - 180 deg C.

As for other strength of this catalyst, also that high porosity and phenol both ketone are satisfactory moisture characteristic.

【0035】

[Working Example(s)]

実施例1

Working Example 1

0", 予備縮合オルトケイ酸テトラエチル、 SiO_2 3.22 モル生成に相当)をエタノール 180ml と一緒に二重外殻、KPG 攪拌機および還流冷却器を有する 3 リットルのガラス容器中に装入し、55 deg C に加熱した。

この温度に到達すると、式 $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (3-トリヒドロキシシリルプロピルスルホン酸)を有するスルホン化有機ケイ素化合物の 80 deg C に予熱した 0.55 モル水溶液 655ml(360 ミルモル)を強く攪拌しながら 1 分以内に加えた。

その際、反応器内の温度は 75 deg C に上昇した。

添加の後、反応混合物を 60 deg C に冷却し、約 20 分間この温度でさらに攪拌した。

引き続き 50 deg C に予熱した 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン $[(\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}]$ 70.7g(360 ミリモル)を加えた。

その後 10 分間に透明の溶液に著しい粘度上昇が起きた。

生成したゲルに市販のキシレン 1900ml を一回で加えた。

シロキサン含有水/アルコール相および有機キシレン相の 2 相システムを還流温度まで加熱し

0" suitable, to preparatory condensation ortho tetraethyl silicate, SiO_2 3.22mole formation) it loaded in glass container of 3 liter which possess double outer shell, KPG mixer and reflux condenser in ethanol 180ml and simultaneous heated to 55 deg C.

When it arrives in this temperature, while agitating 0.55 mole aqueous solution 655ml (360 millimole) which the preheating are done strongly to 80 deg C of sulfonation organosilicon compound which possesses the type $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (3-trihydroxy silyl propyl sulfonic acid) it added within 1 min.

At that occasion, temperature inside reactor rose in 75 deg C.

After addition, it cooled reaction mixture in 60 deg C, furthermore agitated with approximately 20 minute this temperature.

3-mercapto propyl trimethoxysilane where preheating it does continuously in 50 deg C $\{ (\text{H})_3\text{CO} \}_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} \}$ 70.7 g (360 millimole) were added.

After that in 10 min considerable viscosity rise occurred in solution of transparent.

commercial xylene 1900ml was added to gel which it forms with one time.

It heated siloxane-containing water/alcohol phase and 2 phases system of organic xylene phase to reflux temperature

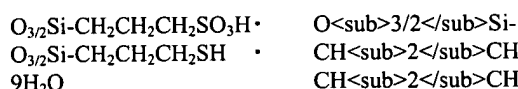
(80 deg C), 2 時間攪拌した。

短時間でシロキサン含有相から小さい粒子の析出が始まった。

内容物を冷却した後、上に残る有機相を吸引除去し、小さい粒子の形で存在する固体を水を用いて 2 回洗浄し、引き続き 2nHCl 溶液 1000ml と混合させ、16 時間 150 deg C においてテフロン容器を備えたオートクレーブ中で自発圧力下で攪拌した。

生成物を引き続き濾別し、水を用いて塩素がなくなるまで洗浄し、引き続きエタノールで数回抽出した。

16 時間、130 deg C、水流真空中における乾燥の後、小さい粒子の形で存在し、式



の単位からなるスルホネート基およびメルカプト基を有するポリシロキサン 302g が得られた。

【0036】

粒径分布：18%：0.1～0.3mm

80%：0.3～1.4mm

これより上および下の粒子：2%

かさ密度：285g/l

比表面積(BET)：666m²/g

細孔容積：2.56ml/g(その内、1.46ml/g は 8.5nm に粒度分布の極大を有するメソ細孔、1.11/g はマクロ細孔である)

H⁺容量：0.64 ミリモル/g

元素分析(理論値は括弧内に記載)：C 8.3%(8.5%)、H 1.5%(1.7%)、Si 38%(36.6%)、S 7.0%(7.6%)

実施例 2

オルトケイ酸テトラエチル 40 164g("TES40"、予備縮合オルトケイ酸テトラエチル、SiO₂1.09 モル生成に相当)を 3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン [(C₅H₂O)₃Si-CH₂CH₂CH₂SH] 58.2g(244 ミリモルおよびエタノール 61ml を二重外殻、KPG 攪拌機および還流冷却器を有する 3 リットルのガラス容器中に一緒に装入し、3 時間還流温度で煮

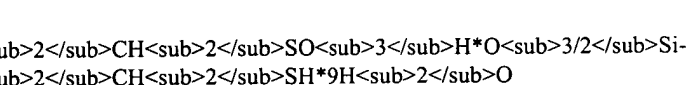
and (80 deg C), 2 hours it agitated.

With short time precipitation of small particle started from siloxane-containing phase.

After cooling contents, aspiration removal it did organic phase which remains on, twice it washed solid which exists in form of small particle making use of water, mixed with 2 nHCl solution 1000ml continuously, in the autoclave which has Teflon vessel in 16 hour 150 deg C it agitated under the spontaneous pressure.

It continues and filters product, chlorine is gone until making use of water you washed, several times extracted continuously with the ethanol.

16 hours, after drying in in 130 deg C, water stream vacuum, to exist in form of the small particle, formula



polysiloxane 302g which possesses sulfonate group and mercapto group which consist of the unit acquired.

[0036]

bulk density :285g/l

specific surface area (BET) : 666 m²/g

pore volume :2.56ml/g (Among those, as for 1.46 ml/g as for meso capillary, 1.11/g which possesses the peak of particle size distribution in 8.5 nm it is a macro capillary.)

H⁺capacity :0.64 millimole/g

elemental analysis (As for theoretical value inside parenthesis statement):C 8.3% (8.5%), H 1.5% (1.7%), Si 38% (36.6%), S 7.0% (7.6%)

Working Example 2

ortho tetraethyl silicate 40 164g (Suitable to "TES40", preparatory condensation ortho tetraethyl silicate, SiO₂₂1.09mole formation) 3-mercaptopropyl triethoxysilane { (C₅H₂O) ₃Si-CH₂CH₂CH₂SH } 58.2 g (It loaded 244 millimole and ethanol 61ml together in glass container of 3 liter which possess double outer shell, KPG mixer and reflux condenser boiled with 3 hours reflux temperature, cooled continuously in 70 deg C. When it arrives in this temperature, while formula: agitating 0.50 mole aqueous solution 244ml (122 millimole) which preheating are done strongly to 68 deg C of sulfonation organosilicon compound which possesses (HO) ₃Si-CH₂CH₂CH₂SO₃H (3-trihydroxy silyl-propyl sulfonic acid), it added within 1 min. At that occasion, temperature inside reactor rose

沸し、引き続き 70 deg C に冷却した。この温度に到達すると、式: $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (3-トリヒドロキシシリル-プロピルスルホン酸) を有するスルホン化有機ケイ素化合物の 68 deg C に予熱した 0.50 モル水溶液 244ml (122 ミリモル) を強く攪拌しながら 1 分以内に加えた。その際、反応器内の温度は 78 deg C に上昇した。添加の後、反応混合物を 63 deg C に冷却し、約 125 分間この温度で透明の溶液に著しい粘度上昇が起きるまでさらに攪拌した。生成したゲルに市販のキシレン 710ml を一回で加えた。この 2 相システムを還流温度まで加熱し (80 deg C)、2 時間攪拌した。短時間でシロキサン含有相から小さい粒子の析出が始まった。内容物を冷却した後、内容物を実施例 1 の記載と同様に後処理した。小さい粒子状態で存在し、式: $\text{O}_{3/2}\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \cdot 2\text{O}_{3/2}\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} \cdot 9\text{SiO}_2$ の単位からなるスルホネート基およびメルカプト基を有するポリシロキサン 188g (理論値の 100%) が得られた。

[0037]

粒径分布: 66% : 0.1 ~ 0.3 mm
 34% : 0.3 ~ 1.0 mm
 これより下の粒子: < 0.5 %

かさ密度: 292g/l

比表面積 (BET): 670 m²/g

細孔容積: 2.34 ml/g (その内、1.48 ml/g は 8nm に粒径分布の極大を有するメソ細孔、0.86/g はマクロ細孔である)

H⁺容量: 0.56 ミリモル/g

元素分析 (理論値は括弧内に記載): C 10.8% (11.1%), H 2.0% (2.2%), S 8.9% (9.9%)

実施例 3

オルトケイ酸テトラエチル 40 514g (SiO₂ 3.42 モル生成に相当) をエタノール 185ml と一緒に二重外殻、KPG 攪拌機および還流冷却器を有する 3 リットルのガラス容器中に装入し、55 deg C に加

in 78 deg C. After addition, reaction mixture is cooled in 63 deg C, until with approximately 125 minute this temperature considerable viscosity rise occurs in solution of transparent, furthermore it agitated. commercial xylene 710ml was added to gel which it forms with one time. It heated this 2 phases system to reflux temperature and (80 deg C), 2 hours it agitated. With short time precipitation of small particle started from siloxane-containing phase. After cooling contents, contents was done post-treatment in same way as statement of Working Example 1. It existed with small particle, polysiloxane 188g (100% of theoretical value) which possesses the sulfonate group and mercapto group which consist of unit of type: $\text{O}_{3/2}\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \cdot 2\text{O}_{3/2}\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH} \cdot 9\text{SiO}_2$ acquired.)

[0037]

bulk density : 292g/l

specific surface area (BET): 670 m²/g

pore volume : 2.34 ml/g (Among those, as for 1.48 ml/g as for meso capillary, 0.86/g which possesses the peak of particle diameter distribution in 8 nm it is a macro capillary.)

H⁺capacity : 0.56 millimole/g

elemental analysis (As for theoretical value inside parenthesis statement): C 10.8% (11.1%), H 2.0% (2.2%), S 8.9% (9.9%)

Working Example 3

It loaded ortho tetraethyl silicate 40 514g (Suitable to SiO₂ 3.42 mole formation) in glass container of 3 liter which possess double outer shell, KPG mixer and reflux condenser in ethanol 185ml and simultaneous heated to 55

熱した。

この温度に到達すると、 $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ の 0.55 モル水溶液 622ml(342 ミリモル)を強く攪拌しながら 1 分以内に加熱した。

その際、反応器内の温度は 79 deg C に上昇した。

添加の後、反応混合物を 65 deg C に冷却し、約 12 分間、この温度でさらに攪拌した。

引き続き 50 deg C に予熱した 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 201.4g(1026 ミリモル)を加えた。

2 分以内に透明の溶液に著しい粘度上昇が起きた。

生成したゲルに市販のキシレン 2200ml を一回で加えた。

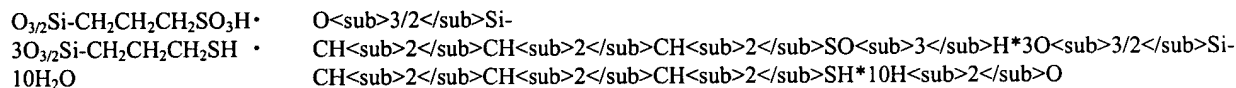
この 2 相システムを還流温度まで加熱し(80 deg C)、2 時間攪拌した。

短時間でシロキサン含有相から小さい粒子の析出が始まった。

【0038】

内容物を冷却した後、内容物を実施例 1 の記載と同様に処理した。

小さい粒子の形で存在し、式:



の単位からなるスルホネート基およびメルカプト基を有するポリシロキサン 390g(理論値の 98.5%)が得られた。

【0039】

粒径分布: 2%: 0.1~0.3 mm

98%: 0.3~1.8 mm

かさ密度: 320 g/l

硫黄含有量(理論値は括弧内に記載):

S 10.3% (11.1%)

実施例 4

オルトケイ酸テトラエチル 40 564g(SiO_2 3.75 モル生成に相当)をエタノール 140ml と一緒に二重外殻、KPG 攪拌機および還流冷却器を有する 3 リットルのガラス容器中に装入し、60 deg C に加

deg C.

When it arrives in this temperature, while agitating 0.55 mole aqueous solution 622ml (342 millimole) of $(\text{HO})_{\text{sub}3\text{sub}}\text{Si}-\text{CH}_{\text{sub}2\text{sub}}\text{CH}_{\text{sub}2\text{sub}}\text{CH}_{\text{sub}2\text{sub}}\text{SO}_{\text{sub}3\text{sub}}\text{H}$ strongly, it added within 1 min.

At that occasion, temperature inside reactor rose in 79 deg C.

After addition, it cooled reaction mixture in 65 deg C, furthermore agitated with approximately 12 minute, this temperature.

3-mercapto propyl trimethoxysilane 201.4g where preheating it does continuously in 50 deg C (1026 millimole) was added.

Within 2 min considerable viscosity rise occurred in solution of the transparent.

commercial xylene 2200ml was added to gel which it forms with one time.

It heated this 2 phases system to reflux temperature and (80 deg C), 2 hours it agitated.

With short time precipitation of small particle started from siloxane-containing phase.

【0038】

After cooling contents, contents was treated in same way as the statement of Working Example 1.

To exist in form of small particle, formula:

polysiloxane 390g (98.5% of theoretical value) which possesses sulfonate group and mercapto group which consist of unit acquired.

【0039】

Working Example 4

It loaded ortho tetraethyl silicate 40 564g (Suitable to $\text{SiO}_{\text{sub}2\text{sub}}3.75$ mole formation) in glass container of 3 liter which possess double outer shell, KPG mixer and reflux condenser in ethanol 140ml and simultaneous heated to 60

熱した。

この温度に到達すると、 $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ の 0.6 モル水溶液 700ml(420 ミリモル)を強く攪拌しながら 1 分以内に加えた。

その際、反応器内の温度は 78 deg C に上昇した。

添加の後、反応混合物を 60 deg C に冷却し、約 22 分間この温度でさらに攪拌した。

引き続き 55 deg C に予熱した 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 20.6g(105 ミリモル)を加えた。

3 分以内に透明の溶液に著しい粘度上昇が起きた。

生成したゲルに市販のキシレン 2200ml を一回で加えた。

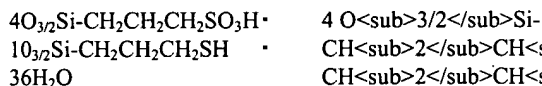
この 2 相システムを還流温度まで加熱し(80 deg C)、2 時間攪拌した。

短時間でシロキサン含有相から小さい粒子の析出が始まった。

【0040】

内容物を冷却した後、内容物を実施例 1 の記載と同様に処理した。

小さい粒子の形で存在し、式:



の単位からなるスルホネート基およびメルカプト基を有するポリシロキサン 313g が得られた。

【0041】

粒径分布: 22% : 0.1 ~ 0.4 mm

78% : 0.4 ~ 2.0 mm

かさ密度: 311 g/l

硫黄含有量 (理論値は括弧内に記載):

S 5.3% (5.4%)

実施例 5

オルトケイ酸テトラエチル 40462g(SiO_2 3.08 モル生成に相当)をエタノール 185ml と一緒に二重外殻、KPG 攪拌機および還流冷却器を有する 3 リットルのガラス容器中に装入し、55 deg C に加熱した。

deg C.

When it arrives in this temperature, while agitating 0.6 mole aqueous solution 700ml (420 millimole) of $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ strongly, it added within 1 min.

At that occasion, temperature inside reactor rose in 78 deg C.

After addition, it cooled reaction mixture in 60 deg C, furthermore agitated with approximately 22 minute this temperature.

3-mercapto propyl trimethoxysilane 20.6g where preheating it does continuously in 55 deg C (105 millimole) was added.

Within 3 min considerable viscosity rise occurred in solution of the transparent.

commercial xylene 2200ml was added to gel which it forms with one time.

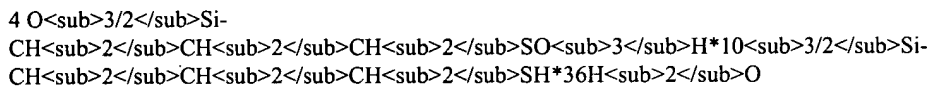
It heated this 2 phases system to reflux temperature and (80 deg C), 2 hours it agitated.

With short time precipitation of small particle started from siloxane-containing phase.

【0040】

After cooling contents, contents was treated in same way as the statement of Working Example 1.

To exist in form of small particle, formula:



polysiloxane 313g which possesses sulfonate group and mercapto group which consist of the unit acquired.

【0041】

Working Example 5

It loaded ortho tetraethyl silicate 40462g (Suitable to SiO_2 3.08 mole formation) in glass container of 3 liter which possess double outer shell, KPG mixer and reflux condenser in ethanol 185ml and simultaneous heated to 55 deg C.

When it arrives in this temperature , while agitating 0.55 mole aqueous solution 622ml (342 millimole) of $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ strongly, it added within 1 min .

At that occasion, temperature inside reactor rose in 78 deg C.

After addition, it cooled reaction mixture in 60 deg C, furthermore agitated with approximately 15 min this temperature .

Continuously 3 -mercapto propyl trimethoxysilane 201.4g (1026 millimole) and propyl triethoxysilane 56.2g (342 millimole) (Mixing beforehand, in 45 deg C preheating) was added.

After that within 10 min considerable viscosity rise (gelation) occurred in the solution of transparent.

commercial xylene 2200ml was added to gel which it forms with one time.

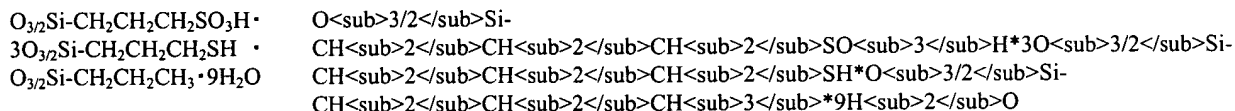
It heated this 2 phases system to reflux temperature and (80 deg C), 2 hours it agitated.

With short time precipitation of small particle started from siloxane-containing phase.

[0042]

After cooling contents , contents was treated in same way as thestatement of Working Example 1.

To exist with shape (grain size range :50~400; μm) of small particle, formula



polysiloxane 403g which possesses sulfonate group, mercapto group and propyl group which consist of the unit acquired.

[0043]

かさ密度:2	3g
bulk density :2	3 g

(15.1%) H 2.9% (3.0%), Si 10.9% (10.8%), S 33% (33%)

Working Example 6

While Al (OC_{4H_9}) $\times 69.0\text{g}$ (280 millimole) with loading ortho tetraethyl silicate 40 210g (Suitable to SiO_2 1.4mole formation) in glass container of 3 liter which

に二重外殻、KPG 攪拌機および還流冷却器を有する 3 リットルのガラス容器中に装入し、3 時間、還流しながら煮沸し、引き続き 35 deg C に冷却し、 $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ の 0.7 モル水溶液 200ml(140 ミリモル)と混合させた。

その際、反応器内の温度は 70 deg C に上昇した。

温度を 30 分以内に 40 deg C に冷却し、引き続き 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 55.0g(280 ミリモル)を加えた。

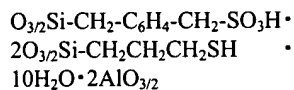
反応温度は 50 deg C に上昇し、これを内容物のゲル化までさらに攪拌を続けた。

引き続き市販のキシレン 1800ml を一回で加えた。

この 2 相システムを還流温度まで加熱し(80 deg C)、2 時間攪拌した。

内容物を冷却した後、内容物を母液から濾別し、3 回エタノールを用いて洗浄し、135 deg C において窒素保護気体中で乾燥した。

小さい粒子の形で存在し、式



の単位からなるポリシロキサン 165g が得られた。

【0044】

かさ密度: 650g

bulk density :650 g

(8.0%)

アルミニウム含有量(理論値は括弧内に記載): Al 4.3%(4.5%)

possess double outer shell , KPG mixer and reflux condenser together 3 hours , reflux doing you boiled, cooled continuously in 35 deg C, 0.7 mole aqueous solution 200ml of $(\text{HO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (140 millimole) with mixed.

At that occasion, temperature inside reactor rose in 70 deg C.

temperature within 30 minutes was cooled in 40 deg C, 3 -mercapto propyl trimethoxysilane 55.0g (280 millimole) was added continuously.

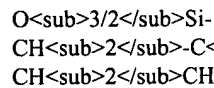
reaction temperature rose in 50 deg C, this furthermore continued churning to the gelation of contents .

commercial xylene 1800ml was added continuously with one time.

It heated this 2 phases system to reflux temperature and (80 deg C) , 2 hours it agitated.

After cooling contents , it filtered contents from mother liquor , it washed making use of thrice ethanol , it dried in nitrogen protective gas in 135 deg C.

To exist in form of small particle , formula



polysiloxane 165g which consists of unit acquired.

[0044]

かさ密度: 650g	
bulk density :650 g	

(8.0%)

aluminum content (As for theoretical value inside parenthesis statement): Al 4.3% (4.5%)